

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-204261

(43)Date of publication of application : 30.07.1999

(51)Int.Cl.

H05B 33/14
H05B 33/10
H05B 33/22
// C09K 11/06

(21)Application number : 10-002026

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 08.01.1998

(72)Inventor : FUCHIGAMI HIROYUKI
TSUNODA MAKOTO

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the luminous efficiency and the service life of an element by forming a molecular aggregate which is a luminescent layer and in which multiple kinds of molecules having chemical structures different from one another are oriented by co-deposition of a vacuum deposition method.

SOLUTION: When co-deposition is performed by a vacuum deposition method, first, compound molecules of one kind are loaded in one evaporation source and multiple evaporation sources like that are prepared. Then, the deposition for multiple kinds of evaporation sources are performed at the same time so that the composition of a thin film comprises multiple kinds of molecules. The vacuum level at that time is set higher than 102Pa, and the deposition rate for each evaporation source is controlled by a film-thickness sensor having, for instance, a crystal resonator. The deposition rate is so set that easily crystallizing molecules does not become higher than other ones. The temperature of a board is regulated with a temperature regulator by monitoring with a thermocouple, and by using, for instance, liquid nitrogen for cooling or a heater for heating. The temperature is set to the range of -196 to +300° C from the viewpoint of the efficiency of deposition of organic molecules on the surface of the board.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(3)

【0009】
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、図4に示される従来の偏光光性の有機EL素子の場合、発光層が単一層の分子で形成されるため、分子が吸光しやすいくなり、結晶ドメインなどの不均質な構造となってしまう。その結果、発光効率の低下および素子寿命が短くなる等の問題があった。

【0010】本発明は、真空蒸着法によって形成できる一軸方向に配向した分子からなる発光層を含んでなる有機EL素子に関するもので、従来の結晶ドメインなどの分子の吸光を抑えた発光層を具備する有機EL素子を提供することである。

【0011】以上の事項に鑑み、本発明の目的は、従来のように比べて真空蒸着法によって発光効率および素子寿命が優れた偏光光性の有機EL素子を提供することにある。

【0012】
【課題を解決するための手段】本発明の請求項1記載の有機EL素子は、アノード電極とカソード電極と有機化合物からなる発光層を挟持してなる有機エレクトロルミネセンス素子であって、前記発光層が化学構造の異なる複数の分子が配向した分子集合体と構成されてなるものである。

【0013】また、本発明の請求項2記載の有機EL素子は、前記発光層が置換基の異なる複数の分子が配向した分子集合体と構成されてなるものである。

【0014】また、本発明の請求項3記載の有機EL素子は、前記発光層が繰り返し単位を有する複素環のオリゴマーが配向した分子集合体と構成されてなるものである。

【0015】また、本発明の請求項4記載の有機EL素子は、前記発光層が複素環の構造異性体が配向した分子集合体と構成されてなるものである。

【0016】また、本発明の請求項5記載の有機EL素子は、発光層であるところの化学構造の異なる分子が配向した分子集合体が、真空蒸着法の蒸着によって形成されてなるものである。

【0017】また、本発明の請求項6記載の有機EL素子は、発光層であるところの化学構造の異なる複素環の分子が配向した分子集合体が、配向処理膜上に形成されてなるものである。

【0018】また、本発明の請求項7記載の有機EL素子は、前記アノード電極と発光層とのあいだに設けられるホール輸送層の表面が配向処理されてなるものである。

【0019】
【発明の効果】本発明は、アノード電極とカソード電極と有機化合物からなる発光層を挟持してなる有機エレクトロルミネセンス素子であって、前記発光層が化学構造の異なる分子が配向した分子集合体と構成され

てなる有機EL素子に関する。

【0020】本発明の有機EL素子の各層について図1に従って説明する。

【0021】図1は、本発明の有機EL素子の基本構造の一例を示す概略断面図である。図1において、図4と同一の箇所は同じ符号を用いて示す。本発明の有機EL素子の基本的層構造は図4に示す従来の有機EL素子とはほぼ同じである。

【0022】本発明においては前述のとおり、発光層を構成する有機化合物の組成および分子配向に最大の特徴を有する。なお、本発明の有機EL素子にも配向処理膜3が設けられており、その結果発光層を構成する分子が配向しているため、えられる光は偏光性の光（矢印Aで示される）となる。

【0023】図3に示す従来の発光層は、該発光層を構成する有機化合物の分子が3次元的にランダムに配向しているため発光の偏光性を有していないかった。また、図4に示す従来の発光層は、分子の配向秩序を有しているため偏光性の発光が可能となっているが、単一の分子で形成されているため結晶性が低くなっている。従って、発光効率の低下および素子寿命が短くなる等の問題があった。これに対して、本発明の発光層では、化学構造の異なる複数の分子が配向しており、そのため結晶化など分子の凝集が抑えられ、発光効率および素子寿命に優れるというものである。

【0024】本発明におけるアノード電極としては発光層または電子輸送層にホールを効率よく注入するという点から、仕事関数が4.0 eV以上の電気伝導体からなるものであれば従来から用いられているものであっても良く、金属、無機化合物、半導体などの無機物、有機物などのいずれからなるものであってもよい。さらに詳しくは、有機EL素子においては、通常基板側、すなわちアノード電極側から光を取り出すため、ITO（インジウム錫酸化物）、In₂O₃（酸化インジウム）、SnO₂（酸化スズ）などからなる透明な電極であるのが好ましい。

【0025】本発明におけるカソード電極としては、発光層または電子輸送層に電子を効率よく注入するという点から仕事関数が4.5 eV以下である電気伝導体であれば従来から用いられているものであってもよく、金属、無機化合物、半導体などの無機物、有機物などのいずれからなるものであってもよい。さらに詳しくは注入効率の点から、Al、Mg、Ag合金などからなる電極であるのが好ましい。

【0026】本発明の配向処理膜としては、ポリイミドなどのスピンコート膜をラビング処理したもの、有機化合物からなる蒸着膜をラビング処理したもの、SiO_x（xは1.5≦x≦2.0の整数）などを斜方蒸着したもの、テフロン塗膜などをフリクショントランスファー法で形成したもの、および有機化合物からなる薄膜を偏光照射に

よって処理したものを従来から用いられているものでもよい。また、この配向処理膜を用いなくとも、アノード電極を一定方向に研磨するなど表面処理することなどによっても構わない。中でも比較的高効率よく配向させるという点で、薄膜をラビング処理した配向処理膜が好ましい。

【0027】本発明の発光層を構成する有機化合物としては、アノード電極およびカソード電極に配向を印加することによって発光する有機化合物であって、該有機化合物の化学構造が異質性を有し、その異質性によって分子単位の発光が偏光を示すものであればよい。かかる有機化合物としては、(1)例えば、ナフタレン、アントラセン、ピレン、ペリレン、フェナントレン、ベンタセレン、テトラセン、クリセン、クラリン、コロネン、ピロフェニレンビニレン、オリゴチエニレンビニレン、オリゴフェニレンビニレン、オリゴチエニレンビニレン、オリゴフェニレンビニレン、ジフェニルオキサゾール、ビス（フェニルオキサゾール）ベンゼン、ジフェニルオキサゾール、ビス（ベンゾオキサゾール）チオフェン、キサゾール、ビス（ベンゾオキサゾール）チオフェン、キノジカルボシアニオンイオダイド、オキサカルボシアニオンイオダイドおよびこれら誘導体などの準分子などが挙げられる。

【0028】そして、本発明における発光層においては、分子を基板側に対して一軸方向に配向させる。

【0029】また、本発明において用いている基板は、従来から用いられているものであるが、有機EL素子において、基板側から光を取り出すため、例えばガラス、石英、各種ガラス、ポリカーボネートなどのプラスチックなどの発光領域で透明な基板を用いるのが好ましい。

【0030】本発明の有機EL素子は、原則として基板、アノード電極、発光層およびカソード電極からなるが、発光層へのホールの注入を効率よく行い、さらには電子をプロットするためにアノード電極と発光層との間にホール輸送層を設けても良く、また、発光層への電子の注入を効率よく行い、さらにはホールをプロットするために発光層とカソード電極との間に電子輸送層を設けても良い。この場合、ホール輸送層および電子輸送層を構成する材料は従来のものでよい。

【0031】次に、本発明の有機EL素子の製造方法を説明する。なお、図2は、本発明の有機EL素子の発光層を製造する際に使用される製造装置の一例を示す概略断面図である。図2において、6は真空チャンバー、7は基板ホルダー、8は基板、9は厚膜センサー、10は二重構造を有する基板である多元蒸着セル、13は有機化合物を示す。前記厚膜センサー9は、それぞれの多元蒸着セルから蒸発する分子の堆積速度をモニターするに用い

る。また、前記多元蒸着セル10は、発光層を構成する有機化合物を加熱して蒸発させるために設けられる。

【0032】まず、基板に例えばスパッタ法などの真空中でのドライプロセスでアノード電極を作製した後、アノード電極の上に、発光層を作製する。このとき、予めアノード電極の設けられたガラス基板を用いても良い。次いで、前述の配向処理膜あるいはホール輸送層を形成する。ホール輸送層を形成する場合、該ホール輸送層上に配向処理膜を形成する場合は該ホール輸送層表面をラビングあるいは偏光照射などによって配向させる。こうして形成した配向処理膜あるいは配向処理を行ったホール輸送層の表面上に発光層を形成する。

【0033】発光層の作製方法であるドライプロセスとしては、真空蒸着法、分子線蒸着法、分子線エビタキシヤル成長法、クラスターイオンビーム法、イオン蒸着法、イオンプレATING法、各種化学気相堆積（CVD）法、プラズマ重合法、パルスレーザー蒸着法などの方法であればよいが、分子を効率よく配向させるという点から真空蒸着法、分子線蒸着法および分子線エビタキシヤル成長法を用いて、前記有機化合物から発光層を作製するのが好ましい。さらに、簡単に発光層を作製するという点から、真空蒸着法が最も好ましい。

【0034】本発明では、複数の分子によって発光層を構成する。従って、上記ドライプロセスにおいて、複数の蒸発源から同時に分子を堆積させるのが好ましい。さらに、簡単に発光層を作製するという点から、真空蒸着法において共蒸着させるのが好ましい。以下、真空蒸着法の共蒸着に代えて本発明の発光層の作製方法を説明するが、当業者であれば他の方法によっても本発明の発光層を作製することができ。

【0035】ひとつの蒸発源に一種の化合物分子を堆積し、こうした蒸発源を複数用いる。また、ひとつの蒸発源に蒸発温度の近い化合物分子を複数堆積し、蒸着は複数的同時に行い、複数的に堆積の分子種からなるようにする。このときの真空度は、10⁻²Paより高ければよい。堆積速度は、例えば水蒸気分子を有する厚膜センサーを用いてそれぞれの蒸発源に対して制御する。堆積速度は特に制限はないが、結晶化しやすい分子種とは比較して高くならないようにする。また、基板温度は、例えば冷却する場合には液体窒素を用い、また加熱する場合にはヒーターを用い、熱電対によりモニターして温度調節器で制御すれば良く、温度範囲は特に制限がないが有機分子が基板表面に付着する効率は点から-196℃〜+300℃であるのが好しく、さらに同時に温度制御ができるという点から20〜300℃であるのが特に好ましい。

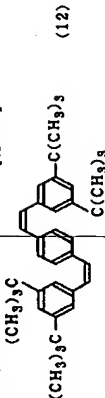
【0036】

【実施例】以下に、実施例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらにのみ限定されるものではない。

(7)

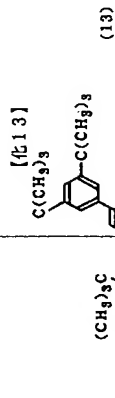
2とした。このとき基板温度は25℃とした。このほかは実施例1と同様にして本発明による有機EL素子を製造した。

【0064】得られた有機EL素子について実施例1と同じ評価を行った。結果を表1に示す。



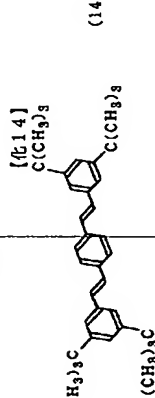
(12)

【0067】



(13)

【0068】



(14)

【0069】に示すチリルチルベンチル誘導体の異性体(シス-シス体、シス-トランス体、トランス-トランス体)を共蒸着して発光層(厚さ50nm)を作製した。モル組成比(式(12)：式(13)：式(14))はおよそ1：1：1とした。このとき基板温度は25℃とした。このほかは実施例1と同様にして本発明による有

表 2

有機EL素子名	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2
アノード電極	ITO	ITO	ITO	ITO	ITO
基板	ガラス	ガラス	ガラス	ガラス	ガラス
ホール輸送層	—	チオフェン8置換体	オリゴチオフェン n=2,3,4,6	—	—
配向処理層	ポリイミドラビング層	チオフェン8置換体	オリゴチオフェン n=2,3,4,6	ポリイミドラビング層	ポリイミドラビング層
発光層	シス-シスチリルベンチル誘導体	フェニレンオリゴマー	フェニレンオリゴマー	トランス-トランスチリルベンチル誘導体	フェニレン8置換体
カソード電極	Mg, Ag	Mg, Ag	Mg, Ag	Mg, Ag	Mg, Ag
配向性	○	○	○	○	○
発光性	○	○	○	×	×
耐久性	○	○	○	○	○

【0072】実施例6

ホール輸送層を作製するために用いる有機化合物を式

(15)：

【0073】

【化15】



(15)

【0074】に示すチオフェン六量体を蒸着してホール輸送層(厚さ50nm)を作製した。このとき基板温度は25℃とした。このホール輸送層の表面をラビング処理装置を用いて配向処理した。ついで、発光層を作製するために用いる有機化合物を式(11)に示すフェニレンオリゴマーの繰り返し単位数nが2, 3, 4, 6のもの共蒸着して発光層(厚さ50nm)を作製した。モル組成比(n=2)：(n=3)：(n=4)：(n=6)はおよそ2：2：3：2とした。このとき基板温度は25℃とした。このほかは実施例1と同様にして本発明による有機EL素子を作製した。

【0075】得られた有機EL素子について実施例1と同じ評価を行った。結果を表2に示す。

【0076】実施例7

ホール輸送層を作製するために用いる有機化合物を式

(16)：

【0077】

【化16】



(16)

【0078】に示すチオフェンオリゴマーの繰り返し単位数nが2, 3, 4, 6のものを共蒸着してホール輸送層(厚さ50nm)を作製した。ホール輸送層を構成するチオフェンオリゴマーのモル組成比(n=2)：(n=3)：(n=4)：(n=6)はおよそ2：2：3：2とした。このとき基板温度は25℃とした。このホール輸送層の表面をラビング処理装置を用いて配向処理した。ついで、発光層を作製するために用いる有機化合物を式(11)に示すフェニレンオリゴマーの繰り返し単位数nが2, 3, 4, 6のものを共蒸着して発光層(厚さ50nm)を作製した。発光層を構成するフェニレンオリゴマーのモル組成比(n=2)：(n=3)：(n=4)：(n=6)はおよそ2：2：3：2とした。このとき基板温度は25℃とした。このほかは実施例1と同様にして本発明による有機EL素子を作製した。

【0079】得られた有機EL素子について実施例1と同じ評価を行った。結果を表2に示す。

【0080】比較例1

発光層を作製するために用いる有機化合物を式(6)に示すチリルチルベンチル誘導体のトランス-トランス体を蒸着して発光層(厚さ50nm)を作製した。このと

(8)

き基板温度は25℃とした。このほかは実施例1と同様にして本発明による有機EL素子を作製した。

【0081】得られた有機EL素子について実施例1と同じ評価を行った。結果を表2に示す。

【0082】比較例2

発光層を作製するために用いる有機化合物を式(11)に示すフェニレンオリゴマーの繰り返し単位数n=4であるフェニレン8置換体を蒸着して発光層(厚さ50nm)を作製した。このとき基板温度は25℃とした。このほかは実施例1と同様にして本発明による有機EL素子を作製した。

【0083】得られた有機EL素子について実施例1と同じ評価を行った。結果を表2に示す。

【0084】

【発明の効果】本発明の請求項1記載の有機EL素子は、アノード電極とカソード電極で有機化合物からなる発光層を挟持してなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記発光層が化学構造の異なる複数の分子が配向した分子集合体で構成されているものである。発光効率および素子寿命が優れる有機発光性の有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。

【0085】また、本発明の請求項2記載の有機EL素子は、前記発光層が複数の異なる複数の分子が配向した分子集合体で構成されているものである。発光効率および素子寿命が優れる有機発光性の有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。

【0086】また、本発明の請求項3記載の有機EL素子は、前記発光層が繰り返し単位で構成されているものである。発光効率および素子寿命が優れる有機発光性の有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。

【0087】また、本発明の請求項4記載の有機EL素子は、前記発光層が複数の異なる複数の分子が配向した分子集合体で構成されているものである。発光効率および素子寿命が優れる有機発光性の有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。

【0088】また、本発明の請求項5記載の有機EL素子は、発光層であるところの化学構造の異なる複数の分子が配向した分子集合体で構成されているものである。発光効率および素子寿命が優れる有機発光性の有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。

【0089】また、本発明の請求項6記載の有機EL素子は、発光層であるところの化学構造の異なる複数の分子が配向した分子集合体で構成されているものである。発光効率および素子寿命が優れる有機発光性の有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。

【0090】また、本発明の請求項7記載の有機EL素子は、前記アノード電極と発光層とのあいだに配向され

(9)

るホール輸送層の表面が配向処理されてなるものである
ので、容易に偏光発光性の有機EL素子の基本構造
の一例を示す概略断面図である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の有機EL素子の基本構造の一例を示
す概略断面図である。

【図2】 本発明の真空蒸着法を用いた製造装置の一例
を示す概略断面図である。

【図3】 従来の有機EL素子の基本構造の一例を示す

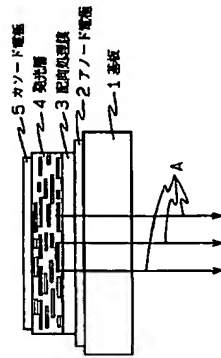
概略断面図である。

【図4】 従来の偏光発光性の有機EL素子の基本構造
の一例を示す概略断面図である。

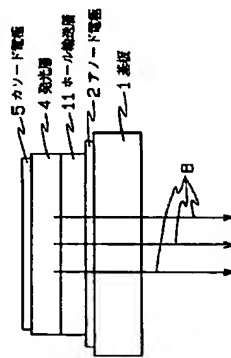
【符号の説明】

1 基板、2 アノード電極、3 配向処理膜、4 発
光層、5 カソード電極、6 真空チャンバー、7 基
板ホルダー、8 基板、9 駆動センサー、10 多元
蒸発セル、11 ホール輸送層、12 電子輸送層、1
3 有機化合物。

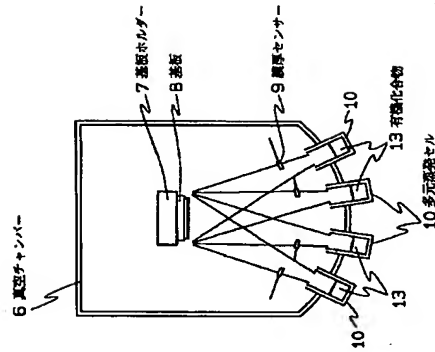
【図1】



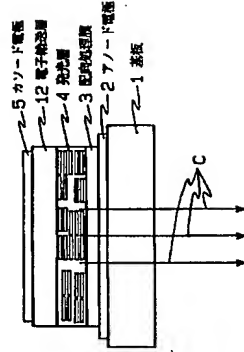
【図3】



【図2】



【図4】



THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)